

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-314898

(43)Date of publication of application : 05.12.1995

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 06-115253

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 27.05.1994

(72)Inventor : TAKEUCHI AKIRA

(54) HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a heat-sensitive recording material having little dazzle or surface gloss formed by show case light which can form superior picture quality and an image easy to visualize.

CONSTITUTION: In a heat-sensitive recording material, in which a heat-sensitive recording layer is formed on one face of a transparent substrate and an optical reflection preventing layer is formed on a face opposite to the above-said one face, the chromaticity coordinates of a transparent substrate based on JIS-Z8701 is within a square area with four points, namely A (x=0.2805, y=0.3005), B (x=0.2820, y=0.2970), C (x=0.2885, y=0.3015) and D (x=0.2870, y=0.3040) as top points, and glossiness based on a mirror gloss meter on the optical reflection preventing layer side is in the range of 1% or more to 50% or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3388631

[Date of registration] 17.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-314898

(43)公開日 平成7年(1995)12月5日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26			B 4 1 M 5/ 18	L H

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平6-115253

(22)出願日 平成6年(1994)5月27日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 竹内 公

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 感熱記録材料

(57)【要約】

【目的】 シャーカステン光による幻惑や表面光沢が少なく、優れた画質で見やすい画像を得ることのできる感熱記録材料を提供すること。

【構成】 透明支持体上の一方向の面に感熱記録層を設け、この面とは反対の面上に光反射防止層を設けた感熱記録材料において、透明支持体のJ I S-Z 8 7 0 1による色度座標が、A (x=0. 2 8 0 5, y=0. 3 0 0 5)、B (x=0. 2 8 2 0, y=0. 2 9 7 0)、C (x=0. 2 8 8 5, y=0. 3 0 1 5)、D (x=0. 2 8 7 0, y=0. 3 0 4 0)の4点を頂点とする四角形の領域内にあり、かつ光反射防止層側の鏡面光沢計による光沢度が1%以上50%以下であることを特徴とする感熱記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体の一方の面に感熱記録層を設け、この面の反対側の面に光反射防止層を設けた感熱記録材料において、該透明支持体のJIS-Z8701による色度座標が、A ($x=0.2805$, $y=0.3005$)、B ($x=0.2820$, $y=0.2970$)、C ($x=0.2885$, $y=0.3015$)、D ($x=0.2870$, $y=0.3040$)の4点を頂点とする四角形の領域内にあり、かつ該光反射防止層側の鏡面光沢計による光沢度が1%以上50%以下であることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項2】 光反射防止層中に微粒子を含み、その平均粒径が1~20 μ mであることを特徴とする請求項1に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は感熱記録材料に関し、特にシャーカステン上で観察した際に問題となる光沢と非画像部の幻感を防止した画質に優れた感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 感熱記録方法は、(1)現像が不要である、(2)支持体が紙の場合は紙質が一般紙に近い、(3)取扱いが容易である、(4)発色濃度が高い、(5)記録装置が簡単で安価である、(6)記録時の騒音が無い等の利点があるためファクシミリやプリンターの分野、POS等のラベル分野等に用途が拡大している。このため感熱記録材料に対する要求も多様化し、多色記録できるものやオーバーヘッドプロジェクター用の透明な感熱記録材料も開発されてきている(例えば特開昭63-46084号)。

【0003】 また近年における超音波スキャナー、CTスキャナー、レントゲン等の医療用機器の電子化に伴い、これらのデジタル画像を直接記録できる透明な感熱記録材料も開発されている。この場合、一般に医師等の診断においては、感熱記録材料に記録された画像に背後から蛍光灯などの光を当て(このような光を当てる装置をシャーカステンという)、画像を傷付けないように支持体側から観察する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、透明な支持体に感熱記録層を設けた従来の感熱記録材料に記録した画像をシャーカステン上で支持体側から観察した場合、以下のような問題点がある。第一に透明な非画像部分を透過するシャーカステン光により幻感が生じ見づらい画像になる。第二に透明支持体の表面(感熱記録層が設けられていない側)が平滑であるので光沢の強い画像となり目が疲れ易いなどである。

【0005】 本発明の目的は、シャーカステン光による

幻感や表面光沢が少なく、優れた画質で見やすい画像を得ることのできる感熱記録材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、透明支持体の一方の面に感熱記録層を設け、この面の反対側の面に光反射防止層を設けた感熱記録材料において、該透明支持体のJIS-Z8701による色度座標が、A ($x=0.2805$, $y=0.3005$)、B ($x=0.2820$, $y=0.2970$)、C ($x=0.2885$, $y=0.3015$)、D ($x=0.2870$, $y=0.3040$)の4点を頂点とする四角形の領域内にあり、かつ該光反射防止層側の鏡面光沢計による光沢度が1%以上50%以下であることを特徴とする感熱記録材料により達成された。

【0007】 本発明において、透明支持体のJIS-Z8701による色度座標が、A ($x=0.2805$, $y=0.3005$)、B ($x=0.2820$, $y=0.2970$)、C ($x=0.2885$, $y=0.3015$)、D ($x=0.2870$, $y=0.3040$)の4点を頂点とする四角形の領域内にする方法としては、透明な樹脂材料、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、三酢酸セルロース、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリル酸エステル、ポリカーボネート等の樹脂を使用し、(1)これらの樹脂中にフィルム成形前に青色染料を混練してフィルムを成形する方法、

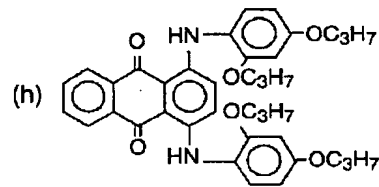
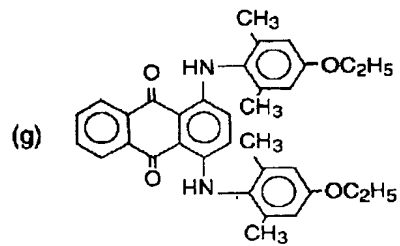
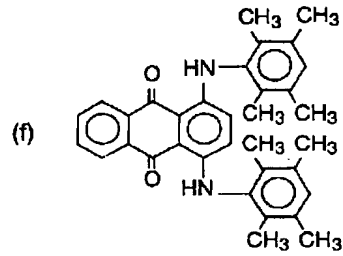
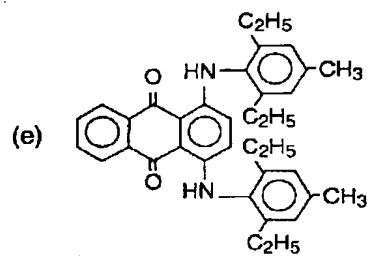
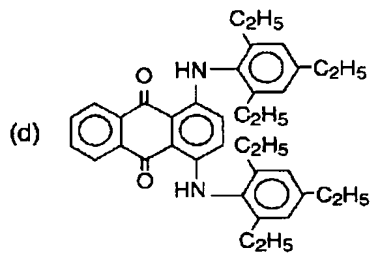
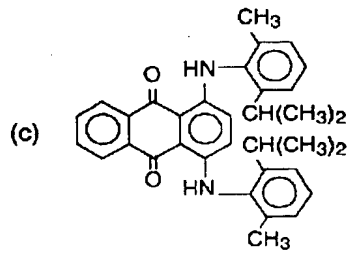
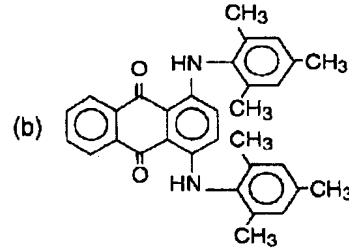
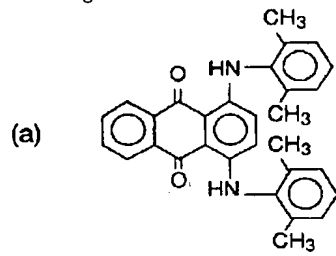
(2)無色透明な樹脂フィルム上に、青色染料を含む塗布液を調整し、これを公知の塗布方法、例えばグラビアコート法、ローラーコート法、ワイヤーコート法などによって塗布、乾燥する方法などが挙げられる。このなかでも(1)の方法が好ましく、特に青色染料を混練したポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂をフィルムに成形し、これに耐熱処理、延伸処理、帯電防止処理を施したものが好ましい。

【0008】 支持体の厚さには特に制限がないが、一般に25~200ミクロンの厚さを有するものが好ましい。

【0009】 着色に使用する染料としては、特に制限がないが、一般に青色または青紫色に着色されたレントゲン写真フィルム支持体に使用される染料が好ましい。このような染料としては、特公昭47-8734号、特公昭47-30294号、特公昭51-25335号、等に記載の染料を挙げることができる。染料は単独あるいは混合して使用することができる。このような青色または青紫色染料の例として以下の構造式で示される化合物を挙げることができる。

【0010】

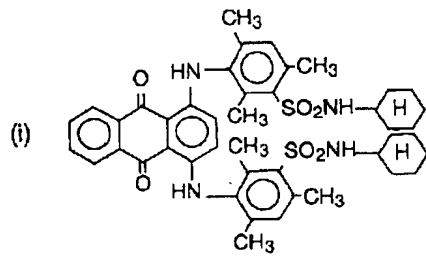
【化1】



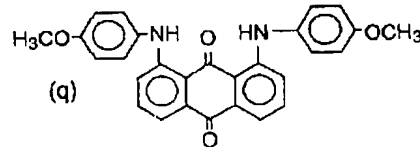
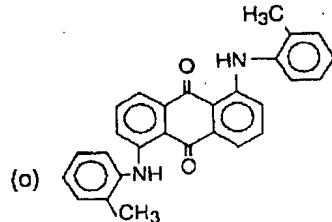
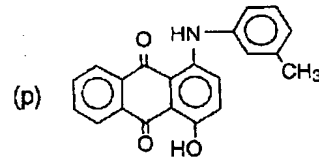
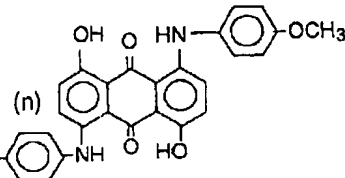
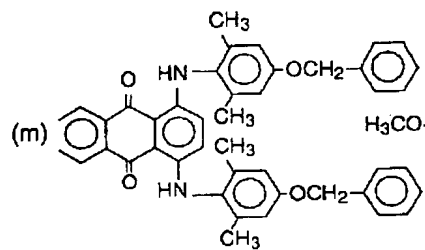
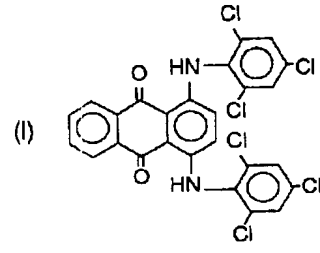
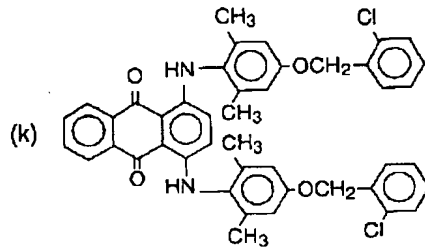
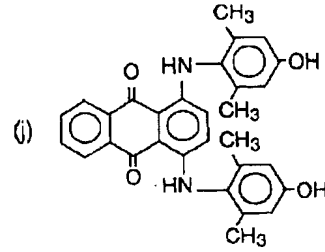
【0011】

【化2】

5



6



【0012】本発明の効果をj得るためには、着色に使用する上記染料の種類や添加量を調整し、該支持体のJIS-Z8701による色度座標が、A ($x=0.2805$, $y=0.3005$)、B ($x=0.2820$, $y=0.2970$)、C ($x=0.2885$, $y=0.3015$)、D ($x=0.2870$, $y=0.3040$)の4点を頂点とする四角形の領域内にある必要がある。xを横軸に、yを縦軸にとった色度座標上で、色度座標が点Aと点Dを結ぶ直線よりも上の領域になると緑がかった青色となり好ましくない。また同じく点Bと点Cを結ぶ直線よりも下側の領域になると赤みが増して好ましくない。さらに点Dと点Cを結ぶ直線よりも右側の領域になると黄色みが増し、特にハイライト部分の画像観察を行なううえで好ましくない。

【0013】本発明における光反射防止層側の鏡面光沢計による光沢度は、入射角 20° のときのガラス面に対する光沢度を表す。本発明における光反射防止層側の光沢度は1%以上50%以下、好ましくは2%以上30%以下である。本発明の光反射防止層は、具体的には高分

子バインダーおよび微粒子状物質を含有する。高分子バインダーとしては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デンプン類、ゼラチン、変性ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリスチレン及びその共重合体、ポリエステル及びその共重合体、ポリエチレン及びその共重合体、エポキシ樹脂、アクリレート及びメタアクリレート系樹脂及びその共重合体、ポリウレタン樹脂並びにポリアミド樹脂等が挙げられる。

【0014】微粒子状物質は、支持体表面で反射して画像を見にくくする波長範囲の光の反射を防止し光沢が少ない良好な記録画像を得るために、特に画質を劣化させず光沢が調整できるという観点で、粒径が $1\sim20\mu\text{m}$ の微粒子状物質が好ましく、特に $1\sim10\mu\text{m}$ の微粒子状物質が好ましい。

【0015】このような微粒子状物質の具体例としては、大麦、小麦、コーン、米、豆類より得られるでんぷん等の微粒子の他、セルロースファイバー、ポリスチレ

ン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、ポリ(メタ)アクリレート樹脂、ポリメチル(メタ)アクリレート樹脂、塩化ビニル及び酢酸ビニルの共重合体樹脂、ポリオレフィン等の合成高分子の微粒子、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン、スメクタイト粘土、水酸化アルミ、シリカ、酸化亜鉛等の無機物の微粒子等を挙げることができる。これらの微粒子状物質は2種以上併用してもよい。

【0016】微粒子状物質は光反射防止層の高分子バインダーに対し、0.5~10重量%の範囲で、更に好ましくは1~5重量%の範囲で使用される。0.5重量%未満では光反射の効果が不十分であり、10重量%を越えると光沢は少なくなるが、画像が薄ボケて不鮮明になるので好ましくない。

【0017】本発明においては、常温において互いに隔離されている発色剤と顕色剤とを加熱することにより互いに接触させて発色させることにより画像を記録する。

【0018】発色剤および顕色剤としては、発色前は各々実質的に無色であるが、互いに接触することにより発色反応を起こす成分であり、電子供与性染料前駆体(発色剤)と酸性物質(顕色剤)の組合せまたはジアゾ化合物(発色剤)とカップリング化合物(顕色剤)の組合せを用いることが好ましく、特に画像鮮明性の観点からは前者の組合せを採用することが好ましい。

【0019】本発明で使用する電子供与性無色染料は実質的に無色であるものであれば特に限定されるものではないが、エレクトロンを供与して、あるいは酸等のプロトンを受容して発色する性質を有するものであって、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステル、アミド等の部分骨格を有し、顕色剤と接触してこれらの部分骨格が開環もしくは開裂する略無色の化合物が好ましい。発色剤の例としては、トリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物など各種の化合物がある。フタリド類の具体例は米国再発行特許明細書第23,024号、米国特許明細書第3,491,111号、同第3,491,112号、同第3,491,116号および同第3,509,174号、フルオラン類の具体例は米国特許明細書第3,624,107号、同第3,627,787号、同第3,641,011号、同第3,462,828号、同第3,681,390号、同第3,920,510号、同第3,959,571号、スピロジピラン類の具体例は米国特許明細書第3,971,808号、ピリジン系およびピラジン系化合物類は米国特許明細書第3,775,424号、同第3,853,869号、同第4,246,318号、フルオレン系化合物の具体例は特願昭61-240989号等

に記載されている。

【0020】このうち特に黒発色の2-アリアルアミノ-3-H、ハロゲン、アルキル又はアルコキシ-6-置換アミノフルオランが有効である。具体例としてたとえば2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノフルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジオクチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-ドデシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メトキシ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-エチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-p-ブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-ペンタデシル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-エチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-トルイジノ-3-メチル-6-ジイソプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-イソブチル-N-エチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-γ-エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-γ-エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-γ-プロポキシプロピルアミノフルオランなどが挙げられる。

【0021】これらの発色剤に対する顕色剤としては、フェノール化合物、有機酸もしくはその金属塩、オキシ安息香酸エステル等の酸性物質が用いられ、その具体例は例えば特開昭61-291183号に記載されている。顕色剤の例としては、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(一般名ビスフェノールA)、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジクロロフェニル)プロパン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)オクタン、1,1-ビス(4'-ヒド

ロキシフェニル) -2-メチル-ペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル) -2-エチル-ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル) ドデカン、1, 4-ビス(p-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、ビス(p-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル) 酢酸ベンジルエステル等のビスフェノール類、

【0022】3, 5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸、3, 5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸、3- α - α -ジメチルベンジルサリチル酸、4-(β -p-メトキシフェノキシエトキシ) サリチル酸等のサリチル酸誘導体、またはその多価金属塩(特に亜鉛、アルミニウムが好ましい)、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエテル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシルエステル、 β -レゾルシン酸-(2-フェノキシエチル) エステル等のオキシ安息香酸エステル類、p-フェニルフェノール、3, 5-ジフェニルフェノール、クミルフェノール、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシ-ジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-フェノキシ-ジフェニルスルホン等のフェノール類が挙げられる。このなかで発色性向上の目的にはビスフェノール類が好ましい。顕色剤は発色剤の50~800重量%使用することが好ましく、さらに好ましくは100~500重量%である。また上記の電子受容性化合物を2種以上併用してもよい。

【0023】本発明で使用するジアゾ化合物とは後述するカップリング成分と呼ばれる顕色剤と反応して所望の色相に発色するものであり、反応前に特定波長の光を受けると分解し、もはやカップリング成分が作用しても発色能力を持たなくなる光分解性ジアゾ化合物である。この発色系における色相はジアゾ化合物とカップリング成分が反応して生成したジアゾ色素により決定される。従って、良く知られているようにジアゾ化合物の化学構造を変えるか、カップリング成分の化学構造を変えれば容易に発色色相をかえることができ、組み合わせ次第で略任意の発色色相を得ることができる。

【0024】本発明における光分解性ジアゾ化合物とは主に芳香族ジアゾ化合物を指し、具体的には芳香族ジアゾニウム塩、ジアゾスルフォネート化合物、ジアゾアミノ化合物を指す。ジアゾニウム塩は一般式 $ArN_2^+X^-$ で示される化合物である。(式中、 Ar は置換されたあるいは無置換の芳香族部分を表し、 N_2^+ はジアゾニウム基を、 X^- は酸アニオンを表す。ジアゾスルフォネート化合物は多数のものが知られており、各々のジアゾニウム塩を亜硫酸塩で処理することにより得られる。ジアゾアミノ化合物はジアゾ基をジシアンジアミド、サルコシン、メチルタウリン、N-エチルアントラニクアシッド-5-スルフォニックアシッド、モノエタノールアミ

ン、ジエタノールアミン、グアニジン等でカップリングさせて得られる。これらのジアゾ化合物の詳細は例えば特開平2-136286号等に記載されている。

【0025】本発明に用いられるジアゾ化合物とカップリングして反応させるカップリング成分は、例えば2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリドの他、レゾルシンを初めとして特開昭62-146678号に記載されているものを挙げるができる。

【0026】本発明においてジアゾ化合物とカップリング成分の組み合わせを用いる場合、カップリング反応を促進するため塩基性物質を添加してもよい。塩基性物質としては水不溶性または難溶性の塩基性物質や加熱によりアルカリを発生する物質が用いられる。それらの例としては無機および有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素やチオ尿素およびその誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルフォリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォリムアジン類、ビリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。これらの具体例は例えば特開昭61-291183号等に記載されている。塩基性物質は2種以上併用しても良い。

【0027】本発明において使用する発色剤または顕色剤は、感熱記録層中に公知の方法により固体分散して使用することもできるが、感熱記録層の透明性向上の観点、常温で発色剤と顕色剤の接触を防止するといった生保存性の観点(カブリ防止)、および所望の熱エネルギーで発色させるというような発色感度の制御の観点からカプセル化して用いることが好ましい。

【0028】本発明で使用するマイクロカプセルの製造には、界面重合法、内部重合法、外部重合法のいずれの方法も採用することができるが、特に、電子供与性無色染料、ジアゾニウム塩等を含有した芯物質を、水溶性化合物を溶解した水溶液中で乳化した後、その油滴の周囲に高分子物質の壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。

【0029】高分子を形成するリアクタントは、油滴の内部および/又は油滴の外部に添加される。高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等が挙げられる。好ましい高分子物質はポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートであり、特に好ましくは、ポリウレタン及びポリウレアである。高分子物質は2種以上併用することもできる。前記水溶性高分子の具体例としては、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0030】例えば、ポリウレアをカプセル壁材として

用いる場合には、ジイソシアナート、トリイソシアナート、テトライソシアナート、ポリイソシアナートプレポリマー等のポリイソシアナートと、ジアミン、トリアミン、テトラアミン等のポリアミン、アミノ基を2個以上含むプレポリマー、ピペラジンもしくはその誘導体またはポリオール等とを、水系溶媒中で界面重合法によって反応させることにより容易にマイクロカプセル壁を形成させることができる。

【0031】また、例えばポリウレアとポリアミドからなる複合壁もしくはポリウレタンとポリアミドからなる複合壁は、例えばポリイソシアナートと酸クロライドもしくはポリアミンとポリオールを用い、反応液となる乳化媒体のpHを調整した後、加温することにより調整することができる。これらのポリウレアとポリアミドからなる複合壁の製造方法の詳細については、特開昭58-66948号公報に記載されている。

【0032】また本発明で使用するマイクロカプセル壁には、必要に応じて金属含有染料、ニグロシン等の荷電調節剤、あるいはその他任意の添加物質を加えることができる。これらの添加剤は壁形成時または任意の時点でカプセルの壁に含有させることができる。また必要に応じてカプセル壁表面の帯電性を調節するために、ビニルモノマー等のモノマーをグラフト重合させてもよい。

【0033】本発明では、マイクロカプセル壁をより低温で物質透過性にするため、マイクロカプセル壁として用いるポリマーに適した可塑剤の中から、好ましくは融点が50°C以上、好ましくは120°C以下で常温では固体であるものを選択してもちいることができる。例えば、壁材が、ポリウレア、ポリウレタンからなる場合は、ヒドロキシ化合物、カルバミン酸エステル化合物、芳香族アルコキシ化合物、有機スルホンアミド化合物、脂肪族アミド化合物、アリアルアミド化合物等が好適に用いられる。

【0034】記録材料の保存性を良好なものとする観点からは、発色剤をマイクロカプセル化すると共に、顕色剤を乳化分散物とすることが好ましい。

【0035】本発明においては、前記顕色剤を固体分散物として使用することもできるが、感熱記録層の透明性を向上させ感熱記録材料の光透過性を良好にする観点から、前記顕色剤を水に難溶性または不溶性の有機溶剤に溶解せしめた後、これを界面活性剤を含有する水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合し、乳化分散した分散物の形で使用することが特に好ましい。

【0036】乳化分散に使用される有機溶剤としては、高沸点オイルの中から適宜選択することができる。なかでも好ましいオイルとしては、エステル類の他、ジメチルナフタレン、ジエチルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、ジメチルビフェニル、ジイソプロピルビフェニル、ジイソブチルビフェニル、1-メチル-1-ジメチルフェニル-2-フェニルメタン、1-エチル-1-

ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-プロピル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、トリアリルメタン（例えば、トリトルイルメタン、トルイルジフェニルメタン）、ターフェニル化合物（例えばターフェニル）、アルキル化合物、アルキル化ジフェニルエーテル（例えば、プロピルジフェニルエーテル）、水添ターフェニル（例えば、ヘキサヒドロターフェニル）、ジフェニルエーテル等が挙げられる。これらの中でも特にエステル類を使用することが、乳化分散物の乳化安定性の観点から好ましい。

【0037】エステル類としては、磷酸エステル類（例えば、磷酸トリフェニル、磷酸トリクレジル、磷酸ブチル、磷酸オクチル、磷酸クレジルフェニル）、フタル酸エステル（フタル酸ジブチル、フタル酸-2-エチルヘキシル、フタル酸エチル、フタル酸オクチル、フタル酸ブチルベンジル）、テトラヒドロフタル酸ジオクチル、安息香酸エステル（安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸イソペンチル、安息香酸ベンジル）、アビエチン酸エステル（アビエチン酸エチル、アビエチン酸ベンジル）、アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、アゼライン酸ジオクチル、シュウ酸エステル（シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジペンチル）、マロン酸ジエチル、マレイン酸エステル（マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル）、クエン酸トリブチル、ソルビン酸エステル（ソルビン酸メチル、ソルビン酸エチル、ソルビン酸ブチル）、セバシン酸エステル（セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル）、エチレングリコールエステル類（ギ酸モノエステル及びジエステル、酪酸モノエステル及びジエステル、ラウリン酸モノエステル及びジエステル、パルミチン酸モノエステル及びジエステル、ステアリン酸モノエステル及びジエステル、オレイン酸モノエステル及びジエステル）、トリアセチン、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ほう酸エステル（ほう酸トリブチル、ほう酸トリペンチル）等が挙げられる。このなかでも特に磷酸トリクレジルを単独または混合してもちいた場合には、乳化物の安定性が最も良好であり好ましい。上記のオイルどうしまたは他のオイルとの併用も可能である。

【0038】本発明においては、上記の有機溶剤に、更に低沸点の溶解助剤として補助溶剤を加えることもできる。このような補助溶剤としては、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、およびメチレンクロライド等を特に好ましいものとして挙げることができる。

【0039】これらの成分を含有する油相を混合する水相に、保護コロイドとして含有せしめる水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子、のなかから適宜選択することができるが、特にポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体が好ましい。

【0040】また水相に含有せしめる界面活性剤は、アニオン性またはノニオン性の界面活性剤のなかから、上記保護コロイドと作用して沈殿や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤の例としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等を挙げることができる。

【0041】本発明における乳化分散物は、上記成分を含有した油相と保護コロイド及び界面活性剤を含有する水相を、高速攪拌、超音波分散等の通常の微粒子乳化に用いられる手段を使用して混合、分散せしめ容易に得ることができる。

【0042】また、油相の水相に対する比の値（油相重量／水相重量）は0.02～0.6が好ましく、特に0.1～0.4であることが好ましい。0.02以下では、水相が多すぎて希薄となり十分な発色性が得られず、0.6以上では逆に液の値の粘度が高くなり、取扱いの不便さや塗液安定性の低下をもたらす。

【0043】上記のように調整した感熱層液を支持体上に塗布するに際しては、公知の水系または有機溶剤系の塗液を用いる塗布手段が用いられる。この場合、感熱層液を安全かつ均一に塗布するとともに、塗膜の強度を保持するために、本発明においては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、澱粉類、ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリスチレン及びその共重合体、ポリエステル及びその共重合体、ポリエチレン及びその共重合体、エポキシ樹脂、アクリレート及びメタアクリレート系樹脂及びその共重合体、ポリウレタン樹脂並びにポリアミド樹脂等をマイクロカプセルとともに併用することができる。

【0044】また感熱記録層には、必要に応じて、顔料、ワックス、硬膜剤等を添加してもよい。感熱記録層は発色剤及び顔色剤の全量が0.1～10g/m²になるように塗布されること及び該層の厚みが1～20μmになるように塗布されることが望ましい。

【0045】本発明においては、支持体から感熱記録層や光反射防止層が剥がれることを防止する目的で、マイクロカプセルなどを含有する感熱層や光反射防止層を塗布する前に、支持体上に下塗り層を設けることが望ましい。下塗り層としては、アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、SBR、水性ポリエステル等を用いることができ、膜厚としては0.1～0.5μmとすることが望ましい。

【0046】下塗り層上に感熱記録層や光反射防止層を塗布する時に、感熱記録層や光反射防止層塗液に含まれる水分により下塗り層が膨潤して、感熱記録層に記録された画像が悪化することがあるので、グルタルアルデヒ

ド、2,3-ジヒドロキシ-1,4-ジオキサン等のジアルデヒド類及びほう酸等の硬膜剤を用いて硬膜させることが望ましい。これらの硬膜剤の添加量は、下塗り素材の重量に応じて0.20重量%～3.0重量%の範囲で、希望する硬化度に合わせて適切な添加量を選ぶことができる。

【0047】本発明においては、感熱記録層表面での光散乱による見かけの透明性が低下すること等を防止するため、感熱層の上に保護層を公知の方法により設けることが好ましい。保護層についての詳細は、例えば「紙パルプ技術タイムス」（1985年9月号）2～4ページおよび特開昭63-318546号等に記載されている。

【0048】保護層の透明性を良好なものとする上から、特に完全鹼化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、シリカ変性ポリビニルアルコール等が好ましい。保護層には公知の硬膜剤、ワックス類、顔料等が含有されてよい。本発明においては、従来から使用されている上記の保護層とともに、又はそれらの保護層に代えてシリコン樹脂を主成分とする保護層を設けることもできる。これによって、感熱記録層の透明性を損なうことなく、耐水性が良好となる。

【0049】感熱記録層、保護層、光反射防止層、下塗り層は、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法等の公知の塗布方法により塗布される。

【0050】

【実施例】以下に、実施例を示し本発明を具体的に説明するが、本発明は以下実施例のみに限定されるものではない。文中で使用する濃度は、全て重量%である。

【0051】（実施例-1）

カプセル液の調整

発色剤として、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-ブチル-アミノフルオラン16g、タケネートD-110N（武田薬品工業株式会社製のカプセル壁剤の商品名）10gを酢酸エチル20gとメチレンクロライド5gの混合溶媒に添加して溶解した。得られた溶液を8重量%のポリビニルアルコール水溶液400gと水15g、および2重量%のスルホコハク酸ジオクチルのナトリウム塩（界面活性剤）水溶液0.5gを混合した水相に混合した後、エースホモジナイザー（日本精機株式会社製）を用いて10000rpmで5分間乳化を行なった。得られた乳化液に更に70gの水を添加した後、40°Cで3時間カプセル化反応を行なって平均粒径0.7μmのカプセル液を調整した。なお、平均粒径は全て株式会社堀場製作所製レーザー回折粒度分布測定装置を用いて測定した50%体積平均粒径の値を使用した。

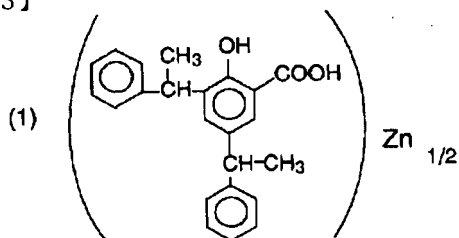
【0052】顔色剤乳化物分散液の調整

15

下記構造式 (1) で示される顔色剤 4 g

【0053】

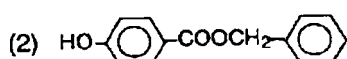
【化3】



【0054】下記構造式 (2) で示される顔色剤 2 g

【0055】

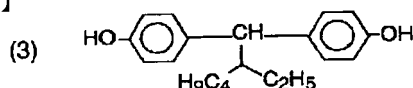
【化4】



【0056】および、下記構造式 (3) で示される顔色剤 15 g

【0057】

【化5】



【0058】を 1-フェニル-1-キシリルエタン 4 g と酢酸エチル 15 g の混合溶媒に添加して溶解した。得られた溶液を 8 重量% のポリビニルアルコール水溶液 40 g と水 15 g、およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 g を混合した水相に混合した後、エースホモジナイザー（日本精機株式会社製）を用いて 10000 rpm で平均粒径 0.5 μm になるように乳化を行った。

【0059】保護層液 A の調整

10 重量% ポリビニルアルコール水溶液（クラレ株式会社 PVA124）20 g に水 30 g、2 重量% スルフォコハク酸ジオクチル Na 塩水溶液 0.3 g に、予め 3 重量% ポリビニルアルコール（クラレ株式会社 PVA205）100 g とカオリン 35 g を混合した後ボールミルで分散して得られたカオリン分散液 3 g、30 重量% ステアリン酸亜鉛分散液（中京油脂株式会社 Z-7-30）0.5 g を混合し、保護層液 A を調整した。

【0060】光反射防止層液 A の調整

10 重量% ポリビニルアルコール水溶液（クラレ株式会社 PVA124）20 g、水 30 g、2 重量% スルフォコハク酸ジオクチル Na 塩水溶液 0.3 g に、50% 体積平均粒径が 14.5 μm である小麦澱粉 0.1 g をスターラーを用いて混合し、光反射防止層液 A を調整した。

【0061】感熱記録材料の作成及び評価

前記カプセル液 5.0 g、上記顔色剤乳化分散液 10.0 g および水 5 g を攪拌、混合した液を、厚さ 70 μm、色度座標 (x=0.2850, y=0.2995)

16

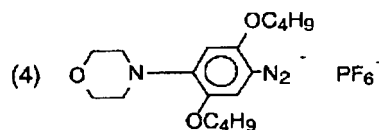
の青色に着色されたポリエチレンテレフタレート (PET) 支持体上に固形分で 15 g/m² になるように塗布、乾燥して感熱記録層を形成した。次に形成された感熱記録層の上に前記保護層液 A を乾燥後の厚さが 2 μm になるように塗布、乾燥して透明な感熱記録材料を作製した。その後感熱記録材料の感熱記録層を設けた面と反対側の面に光反射防止層液 A を固形分で 1.0 g/m² となるように塗布、乾燥して光反射防止層を設け、本発明にかかる透明な感熱記録材料を作成した。得られた感熱記録材料を用いてサーマルプリンター（富士写真フイルム株式会社製 FTI-1000）を使用して画像を記録した。また光反射防止層側の鏡面光沢計による光沢度をガラス面を基準にして入射角 20° で測定したところ 28% であった（スガ試験機株式会社製 デジタル変角光沢計 UGV-5D を使用）。記録画像をシャーカステンを使用して透過画像として観察したところ、得られた画像は鮮明で幻惑がなく、かつ光沢が少ない良好なものであった。地肌部分の透明性を表すヘイズ値は 25% であった。ヘイズ値はスガ試験機株式会社製ヘイズメーター HGM-2DP で測定した。ヘイズは (全透過光量 - 拡散透過光量) ÷ 全透過光量 × 100 (%) で表される値で、この値が少ないほど透明性が高い。

【0062】（実施例-2）

下記構造式 (4) で示されるジアゾニウム化合物 5 g

【0063】

【化6】



【0064】にメチレンクロライド 15 g、トリクレジルフオプフェート 5 g、トリメチロールプロパントリメタクリレート 15 g および m-キシリレンジイソシアナートのトリメチロールプロパン 3:1 付加物の 75 重量% 酢酸エチル溶液（武田薬品株式会社：タケネート D110N）20 g を加え、均一に混合して油相溶液を作製した。

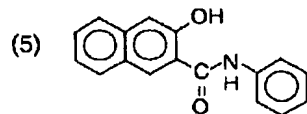
【0065】得られた油相溶液を 7 重量% のポリビニルアルコール（クラレ株式会社：PVA217E）水溶液 60 g の水相に混合した後、エースホモジナイザー（日本精機株式会社製）を用いて 8000 rpm で 5 分間乳化を行なった。得られた乳化液に更に 50 g の水を添加した後、40°C で 3 時間カプセル化反応を行なって平均粒径 1.5 μm のカプセル液を調整した。反応終了後に得られた液にイオン交換樹脂（オルガノ株式会社：MB-3）10 ml を添加し 30 分攪拌した後、濾過してカプセル液を得た。

【0066】下記構造式 (5) で示されるカプラー化合物 4.3 g

17

【0067】

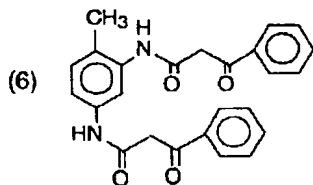
【化7】



【0068】及び下記構造式(6)で示されるカプラー化合物0.7g

【0069】

【化8】



【0070】1, 2, 3-トリフェニルグアニジン5g, トリクレシルフォスフェート0.8gおよびマレイン酸ジエチル0.2gを酢酸エチル25gに溶解した。得られた溶液を8重量%のポリビニルアルコール水溶液40gと水15g、およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5gを混合した水相に混合した後、エースホモジナイザー(日本精機株式会社製)を用いて10000rpmで平均粒径0.5μmになるように乳化を行った。

【0071】感熱記録材料の作成及び評価

前記ジアゾニウム化合物を含有するカプセル液5.0gと、カプラー乳化物10gを攪拌、混合し、混合した液を、固形分で15g/m²になるように塗布、乾燥して以外は実施例1と同様に感熱記録材料を作成し評価した。得られた感熱記録材料の光反射防止層側から測定した鏡面光沢度は28%であった。記録画像をシャーカステンを使用して透過画像として観察したところ、得られた画像は鮮明で幻感がなく、かつ光沢が少ない良好なものであった。地肌部分の透明性を表すヘイズ値は27%であった。

【0072】(実施例-3)発色剤として、2-アニリノ-3-メチル-6-N-ジブチルアミノフルオラン、顕色剤としてビスフェノールA、増感剤としてβ-ナフチル-ベンジルエーテル、各々30gを150gの5%ポリビニルアルコール(クラレPVA-105)水溶液に加え、粒径0.8mmのガラスビーズ230ccと共に株式会社シンマルエンタープライゼス製ダイノミルKDLタイプで発色剤、顕色剤、増感剤の平均粒径がいずれも0.5μmになるまで分散を行なった。分散液の粒径は株式会社堀場製作所製レーザ回折式粒度分布測定装置LA-500で測定、50%体積平均粒径の値を用いた。以上のようにして作成した各分散液を発色剤分散液5g、顕色剤分散液10g、増感剤分散液10gの割合で混合し、さらに10%ポリビニルアルコール(ク

18

ラレPVA-105)を固形分で全重量の40%になるように添加して塗液を得た。

【0073】上記塗液を感熱記録層用塗布液として用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作成し、評価した。得られた感熱記録材料の光反射防止層側から測定した鏡面光沢度は27%であった。記録画像をシャーカステンを使用して透過画像として観察したところ、得られた画像は鮮明で幻感がなく、かつ光沢が少ない良好なものであった。地肌部分の透明性を表すヘイズ値は37%で、シャーカステン上での画像観察には実用上問題なかった。

【0074】(実施例-4)

光反射防止層液Bの調整

10重量%ポリビニルアルコール水溶液(クラレ株式会社PVA124)20g、水30g、2重量%スルフォコハク酸ジオクチルNa塩水溶液0.3gに、50%体積平均粒径が7.5μmである米澱粉0.1gをスターラーを用いて混合し、光反射防止層液Bを調整した。

【0075】光反射防止層液Bを使用した以外は、実施例-1と全く同様の方法で感熱記録材料を作成、評価した。得られた感熱記録材料の光反射防止層側から測定した鏡面光沢度は22%であった。記録画像をシャーカステンを使用して透過画像として観察したところ、得られた画像は鮮明で幻感がなく、かつ光沢が少ない良好なものであった。地肌部分の透明性を表すヘイズ値は26%であった。

【0076】(実施例-5)

光反射防止層液Cの調整

10重量%ポリビニルアルコール水溶液(クラレ株式会社PVA124)20g、水30g、2重量%スルフォコハク酸ジオクチルNa塩水溶液0.3gに、50%体積平均粒径が2.5μmであるポリメチルメタクリレート樹脂0.1gをスターラーを用いて混合し、光反射防止層液Cを調整した。

【0077】光反射防止層液Cを使用した以外は、実施例-1と全く同様の方法で感熱記録材料を作成し、評価した。得られた感熱記録材料の光反射防止層側から測定した鏡面光沢度は15%であった。記録画像をシャーカステンを使用して透過画像として観察したところ、得られた画像は鮮明で幻感がなく、かつ光沢が少ない良好なものであった。地肌部分の透明性を表すヘイズ値は23%であった。

【0078】(実施例-6)

光反射防止層液Dの調整

10重量%ポリビニルアルコール水溶液(クラレ株式会社PVA124)20g、水30g、2重量%スルフォコハク酸ジオクチルNa塩水溶液0.3gに、50%体積平均粒径が1.2μmである非晶質シリカ微粒子0.1gをスターラーを用いて混合し、光反射防止層液Dを調整した。

【0079】光反射防止層Dを使用した以外は、実施例-1と全く同様の方法で感熱記録材料を作成し、評価した。得られた感熱記録材料の光反射防止層側から測定した鏡面光沢度は14%であった。記録画像をシャーカステンを使用して透過画像として観察したところ、得られた画像は鮮明で幻感がなく、かつ光沢が少ない良好なものであった。地肌部分の透明性を表すヘイズ値は23%であった。

【0080】(実施例-7) 支持体として厚さ70 μ m、色度座標($x=0.2870$, $y=0.3010$)の青色に着色されたポリエチレンテレフタレート(PET)支持体を用いた以外は実施例-1と全く同様の方法で感熱記録材料を作成し、評価した。得られた感熱記録材料の光反射防止層側から測定した鏡面光沢度は28%であった。記録画像をシャーカステンを使用して透過画像として観察したところ、得られた画像は鮮明で幻感がなく、かつ光沢が少ない良好なものであった。非発色部分の青着色は、実施例-1の感熱記録材料と目視で殆ど見分けがつかないものであった。地肌部分の透明性を表すヘイズ値は27%であった。

【0081】(実施例-8) 支持体として厚さ70 μ m、色度座標($x=0.2825$, $y=0.3000$)の青色に着色されたポリエチレンテレフタレート(PET)支持体を用いた以外は実施例-1と全く同様の方法で記録材料を作成し、評価した。得られた感熱記録材料の光反射防止層側から測定した鏡面光沢度は28%であった。記録画像をシャーカステンを使用して透過画像として観察したところ、得られた画像は鮮明で幻感がなく、かつ光沢が少ない良好なものであった。非発色部分の青着色は、実施例-1の感熱記録材料と目視で殆ど見分けがつかないものであった。地肌部分の透明性を表すヘイズ値は27%であった。

【0082】(比較例-1) 支持体として厚さ70 μ m、透明無着色ポリエチレンテレフタレート(PET)支持体を用いた以外は実施例-1と全く同様の方法で記録材料を作成し、評価した。得られた感熱記録材料の光反射防止層側から測定した鏡面光沢度は28%であった。記録画像をシャーカステンを使用して透過画像として観察したところ、記録材料を透過してくる光の影響により画像と非画像部の境界に幻感が生じ、観察しにくいものであった。また観察者の目が疲れるものであった。地肌部分の透明性を表すヘイズ値は27%であった。

【0083】(比較例-2) 支持体として厚さ70 μ m、色度座標($x=0.2900$, $y=0.3040$)の青色に着色されたポリエチレンテレフタレート(PET)支持体を用いた以外は実施例-1と全く同様の方法で記録材料を作成し、評価した。得られた感熱記録材料の光反射防止層側から測定した鏡面光沢度は28%であった。記録画像をシャーカステンを使用して透過画像として観察したところ、非画像部が実施例-1の記録材料

よりも黄色味が強く、特にハイライト部分で画像が不鮮明であった。地肌部分の透明性を表すヘイズ値は27%であった。

【0084】(比較例-3) 支持体として厚さ70 μ m、色度座標($x=0.2870$, $y=0.2995$)の青色に着色されたポリエチレンテレフタレート(PET)支持体を用いた以外は実施例-1と全く同様の方法で記録材料を作成し、評価した。得られた感熱記録材料の光反射防止層側から測定した鏡面光沢度は29%であった。記録画像をシャーカステンを使用して透過画像として観察したところ、非画像部が実施例-1の記録材料よりも赤色味が強く、画像が不鮮明であった。地肌部分の透明性を表すヘイズ値は26%であった。

【0085】(比較例-4) 支持体として厚さ70 μ m、色度座標($x=0.2825$, $y=0.3035$)の青色に着色されたポリエチレンテレフタレート(PET)支持体を用いた以外は実施例-1と全く同様の方法で記録材料を作成し、評価した。得られた感熱記録材料の光反射防止層側から測定した鏡面光沢度は28%であった。記録画像をシャーカステンを使用して透過画像として観察したところ、非画像部が実施例-1の記録材料よりも緑色味が強く、画像が不鮮明となる問題であった。地肌部分の透明性を表すヘイズ値は27%であった。

【0086】(比較例-5) 感熱記録層の反対面に光反射防止層を設けなかった以外は実施例-1と全く同様の方法で記録材料を作成し、評価した。得られた感熱記録材料の光反射防止層側から測定した鏡面光沢度は123%であった。記録画像をシャーカステンを使用して透過画像として観察したところ、得られた画像は鮮明ではあったが光沢が強く、画像観察し難いものであった。地肌部分の透明性を表すヘイズ値は20%であった。

【0087】(比較例-6)

光反射防止層Eの調整

10重量%ポリビニルアルコール水溶液(クラレ株式会社PVA124)20g、水30g、2重量%スルフォコハク酸ジオクチルNa塩水溶液0.3gに、50%体積平均粒径が25 μ mである小麦澱粉0.1gをスターラーを用いて混合し、光反射防止層Eを調整した。

【0088】光反射防止層Eを使用した以外は、実施例-1と全く同様の方法で記録材料を作成し、評価した。得られた感熱記録材料の光反射防止層側から測定した鏡面光沢度は37%であった。記録画像をシャーカステンを使用して透過画像として観察したところ、微粒子の存在が目視でも認められ、画像観察し難いものであった。また記録材料を取り扱っている間に、光反射防止層から微粒子が一部脱落してしまった。地肌部分の透明性を表すヘイズ値は24%であった。

【0089】(比較例-7)

光反射防止層Fの調整

10重量%ポリビニルアルコール水溶液（クラレ株式会社PVA124）20g、水30g、2重量%スルフォコハク酸ジオクチルNa塩水溶液0.3gに、50%体積平均粒径が0.5 μ mである水酸化アルミ微粒子0.1gをスターラーを用いて混合し、光反射防止層液Eを調整した。

【0090】光反射防止層液Fを使用した以外は、実施例-1と全く同様の方法で記録材料を作成し、評価した。得られた感熱記録材料の光反射防止層側から測定した鏡面光沢度は64%であった。記録画像をシャーカス 10

テンを使用して透過画像として観察したところ、比較例-5の記録材料ほどではないが光沢が目立ち、画像観察し難いものであった。地肌部分の透明性を表すヘイズ値は21%であった。

【0091】

【発明の効果】本発明の感熱記録材料は、シャーカステン上で支持体を通して画像観察した場合に、シャーカステン光による幻惑や表面光沢が少なく、優れた画質で見やすい画像を得ることができる。